

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-37987
(P2002-37987A)

(43) 公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	3 E 0 8 6
B 6 5 D 65/02	BRQ	B 6 5 D 65/02	BRQF 4 F 0 7 0
	BSF		BSFF 4 F 0 7 1
	BSR		BSRF 4 J 0 0 2
C 0 8 J 3/24	CES	C 0 8 J 3/24	CESZ 4 L 0 3 5
審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-224867(P2000-224867)

(22) 出願日 平成12年7月26日(2000.7.26)

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 金森 健志

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会

社島津製作所内

(74) 代理人 100097892

弁理士 西岡 義明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、溶融特性、機械特性、耐衝撃性、成形品外観などが改善されたポリ乳酸系組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、ポリ乳酸(A)とゴム成分としてエチレン-プロピレン-ジエンゴム(E P D M)を含む熱可塑性エラストマー(B)とが混合されたことを特徴とするポリ乳酸系組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリ乳酸（A）とゴム成分としてエチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）を含む熱可塑性エラストマー（B）とが混合されたことを特徴とするポリ乳酸系組成物。

【請求項2】ポリ乳酸（A）とゴム成分としてエチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）を含む熱可塑性エラストマー（B）がそれぞれ単独及び又は相互に架橋構造を有することを特徴とする請求項1記載のポリ乳酸系組成物。

【請求項3】ポリ乳酸（A）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）を含む熱可塑性エラストマー（B）とラジカル反応開始剤（C）とが溶融混合されたことを特徴とする請求項1又は2記載のポリ乳酸系組成物。

【請求項4】ラジカル反応開始剤（C）が、混合する樹脂の総量（A+B）に対して0.01～5.0重量部含まれることを特徴とする請求項2記載のポリ乳酸系組成物。

【請求項5】ポリ乳酸（A）と熱可塑性エラストマー（B）の混合比が、（A）／（B）の重量比で99／1～50／50であることを特徴とする請求項1～4記載のポリ乳酸系組成物。

【請求項6】ラジカル反応開始剤（C）が、過酸化物類より選ばれた1つまたは2つ以上からなるものであることを特徴とする請求項3～5記載のポリ乳酸系組成物。

【請求項7】ポリ乳酸（A）と熱可塑性エラストマー（B）とラジカル反応開始剤（C）を窒素雰囲気下100～250℃の条件で溶融混合することを特徴とするポリ乳酸系組成物の製造方法。

【請求項8】請求項1～6記載の組成物からなるフィルム、シート、被覆紙、ブロー成形体、射出成形体、押出し成形体、繊維（マルチフィラメント、モノフィラメント）、または不織布、包装材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主としてポリ乳酸と特定の熱可塑性エラストマーからなる成形性が良好で、かつ強度・耐衝撃性に優れたポリ乳酸系組成物及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、自然環境保護の見地から、自然環境中で分解する生分解性樹脂からなる成形品が求められ、脂肪族ポリエステルなどの自然分解性樹脂による研究が活発に行われている。その1例として、ポリ乳酸がある。ポリ乳酸は、融点が150～180℃と比較的高く、しかも透明性に優れる為、成型用材料として期待されている。しかし、ポリ乳酸は、その剛直な分子構造の為に、強度は高い一方、耐衝撃性に劣り脆いという欠点がある。

【0003】又、ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステルは、一般に柔軟性・耐衝撃性に優れているが、ポリ乳酸に比べ低く融点60～110℃、ガラス転移温度も室温以下で結晶性も高い為不透明であり、強度も低い。このように、現在市販されているいずれの生分解性樹脂も、単独ではそれぞれ欠点を有し、機械特性のバランスに優れた成形品が得られていないのが現状であり、改良が望まれている。

【0004】特許公報2725870号では、ポリ乳酸にセグメント化ポリエステル、天然ゴム、スチレンブタジエン共重合体を混合する事で耐衝撃性を改善できる記載されているが、一般にこれらの材料とポリ乳酸は相溶性が悪く、耐衝撃性は改善されるもののブレンドムラが発生し易く、製品とした場合、見た目に劣るだけでなく機械的強度も安定しない。又、より優れた耐衝撃性を得るには、改質剤添加量の増加が必要であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリ乳酸に特定の熱可塑性エラストマーをブレンドし、それを相溶化する事で、溶融特性、機械特性、耐衝撃性、成形品外観などが改善されたポリ乳酸系組成物を提供する事にある。

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、ポリ乳酸と特定の熱可塑性エラストマーを主原料とし、さらに過酸化物によりポリマー同志を反応させる事により相溶化する事で、安定して優れた機械特性を有し、表面性にも優れる事を見いだした。すなわち、本発明は、ポリ乳酸（A）とゴム成分としてエチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）を含む熱可塑性エラストマー（B）を混合したことを特徴とする組成物に関するものである。又、本発明は、ポリ乳酸（A）とEPDMを含む熱可塑性エラストマー（B）とラジカル反応開始剤（C）を窒素雰囲気下に溶融混合した、剛性、靱性及び耐熱性に優れ、かつ透明性に優れたポリ乳酸系組成物及びその製造方法に関するものである。さらに本発明は、その組成物より得た各種成形品に関するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、ポリ乳酸（A）とは、実質的にL-乳酸及び／又はD-乳酸由来のモノマー単位のみで構成されるポリマーである。ここで「実質的に」とは、本発明の効果を損なわない範囲で、L-乳酸またはD-乳酸に由来しない、他のモノマー単位を含んでいても良いという意味である。

【0007】ポリ乳酸（A）の製造方法としては、既知の任意の重合方法を採用することができる。最も代表的に知られているのは、乳酸の無水環状二量体であるラクチドを開環重合する方法（ラクチド法）であるが、乳酸を直接縮合重合しても構わない。また、分子量としては、重量平均分子量で、50、000～300,000

の範囲が好ましい。かかる範囲を下回ると機械物性等が十分発現されず、上回る場合は加工性に劣る。

【0008】ポリ乳酸（A）が、L-乳酸及び／又はD-乳酸に由来するモノマー単位からだけなる場合には、重合体は結晶性で高融点を有する。しかも、L-乳酸、D-乳酸由来のモノマー単位の比率（L/D比と略称する）を変化させることにより、結晶性・融点を自在に調節する事ができるので、用途に応じ、実用特性を制御する事が可能である。

【0009】本発明において、ゴム成分としてエチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）を含む熱可塑性エラストマー（B）としては、ゴム成分としてEPDMを含んでいれば特に限定されず、他の複数の成分がブレンド及び／又は共重合されていても構わない。例えばアクリル、スチレンとEPDMを共重合したものは、宇部サイコン株式会社製UCLモディファイヤーレジンE500N、E700Nとして市販されている。

【0010】熱可塑性エラストマー中のゴム成分が多い程、得られる成型品の耐衝撃性は優れるが、反面ポリ乳酸との相溶性は悪くなる傾向がある。優れた耐衝撃性を得るには、少なくとも50重量%のEPDMが含まれている事が好ましい。

【0011】ポリ乳酸（A）との相溶性を考えた場合、乳酸と構造の似ているアクリル成分が構造中に導入されている事が好ましい。特に優れた相溶性を得るには、少なくとも10重量%のアクリルが含まれている事が好ましい。又、後述する過酸化物を添加する場合、構造中に反応性のある二重結合が導入されている事で、より相溶化反応が進み易くなり、得られる成型品の外観も優れる。

【0012】本発明のポリ乳酸系組成物のポリ乳酸（A）とEPDMを含む熱可塑性エラストマー（B）の混合比は、（A）／（B）の重量比で99／1～50／50である事が好ましい。ポリ乳酸（A）が、99重量%より多いと耐衝撃性の改善が困難であり、50重量%より少ないとポリ乳酸の特徴である高剛性が損なわれるだけでなく生分解性の観点からも好ましくない。

【0013】本発明のポリ乳酸系組成物のポリ乳酸（A）とEPDMを含む熱可塑性エラストマー（B）が、それぞれ単独及び／又は相互に架橋構造を有すると溶融張力を向上し、成形加工性に優れ、特に押出成形、ブロー成形に適した材料が得られる。特に相互に架橋構造を有する事で、熱可塑性エラストマーの分散性がより向上し、成形品の表面状態が改善される。

【0014】本発明においてラジカル反応開始剤（C）とは、過酸化物などラジカル発生剤の事を意味するが特に限定されるものではない。またラジカル反応開始剤としては油性開始剤のみでなくエマルジョン重合に用いられる水性開始剤を用いる事も可能である。油性開始剤の例としては、t-ブチルヒドロパーオキシド、

過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスイソブチロニトリルなどが挙げられる。またこれらのラジカル反応開始剤と亜硫酸塩類、スルホキシレート類との組み合わせによりなる、いわゆるレドックス系触媒として用いる事が出来る。有機過酸化物としては例えば、ケトンパーオキシド類、ヒドロパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシケタール類、アルキルパーエステル類、パーカーボネート類等が挙げられる。特に10時間半減期温度や活性酸素量、遊離水酸基の有無等の諸特性を総合的に判断してジアルキルパーオキシドが良い。

【0015】これらラジカル反応開始剤（C）を混合する事で、ポリ乳酸（A）と熱可塑性エラストマー（B）は、部分的に架橋反応が起こり相溶化する。

【0016】ラジカル反応開始剤（C）の添加量としては、混合する樹脂の総量（A+B）に対して、0.01～5.0重量部含まれる事が好ましい。0.01重量部以下では、混合される樹脂の相溶化が不十分となり、所望の物性が得られない。5.0重量部以上では、局所的なグラフト化反応によりゲルの発生が起こるだけでなく、加工性にも劣る結果となる。

【0017】本発明のポリ乳酸系組成物の製造方法を説明する。まず、ポリ乳酸（A）とEPDMを含む熱可塑性エラストマー（B）及びラジカル反応開始剤（C）の混合方法や混合装置は、特に限定されないが、連続的に処理できるものが工業的に有利で好ましい。例えば、ポリ乳酸（A）と熱可塑性エラストマー（B）及びラジカル反応開始剤（C）を所定比率で混合し、そのまま成形機のホッパー内に投入し、溶融させ、直ちに成形しても良い。又、各成分を溶融混合した後、一旦ペレット化し、その後で必要に応じて溶融成形しても良い。同じく、ポリマーをそれぞれ別に押出機などで溶融し、ラジカル反応開始剤（C）を一定量でフィードしながら所定比率で静止混合機及び／又は機械的攪拌装置で混合し、直ちに成形しても良く、一旦ペレット化しても良い。押出機などの機械的攪拌による混合と、静止混合機とを組み合わせても良い。均一に混合させるには、一旦ペレット化する方法が好ましい。溶融押出温度としては、使用する樹脂の融点及び混合比率を考慮して、適宜選択するが、通常100～250℃の範囲である。好ましくは120～220℃の範囲より選択する事が望ましい。反応溶融時間としては20分以内であることが好ましく、より好ましくは10分以内である。また熱可塑性エラストマー（B）が2成分以上からなる場合は、予め熱可塑性エラストマー（B）のみ溶融混合したものをを用いても良く、または上記混合工程において同時期に行う事も可能である。

【0018】ラジカル反応開始剤（C）の添加方法としては特に限定されないが、上記のように予め3成分を混

合したものを溶融混合しても良く、液状物質であれば、プランジャ式ポンプやチューブポンプなど定量性の高いフィードポンプを用いて、ポリ乳酸（Ａ）及び熱可塑性エラストマー（Ｂ）が溶融混合しているところに滴下しても良い。定量性の低いポンプを使用したりフィード量が安定して供給されない場合は局所的にラジカル反応が進行し、分解反応が起きたりマイクロゲルの生成などの問題を生じる為好ましくない。またラジカル反応開始剤

（Ｃ）が分解する事が考えられるので、ラジカル反応開始剤を添加する点での温度は、少なくとも200℃以下であることが望ましい。好ましくは、そのラジカル反応開始剤（Ｃ）の10時間半減期温度+50℃以下の温度である事が望ましい。

【0019】又、材料の着色や酸化反応による分解を抑制する為、押出機内は窒素を流入し窒素雰囲気下で混合・反応させる事がより好ましい。

【0020】上記の方法で混合されたポリマーを、通常の成形機のホッパーに投入し、溶融後、成形を行う事で、本発明の成型品は容易に得られる。本発明の成型品としては、通常の成形機で成形できるすべての成型品を指しているが、フィルム、シート、被覆紙、ブロー成形体、射出成形体、押出し成形体、繊維（マルチフィラメント、モノフィラメント）、または不織布、包装材などに適している。

【0021】本発明によるポリ乳酸系組成物は、溶融混合時あるいは成形時に、副次的添加剤を加えているような改質も可能である。副次的添加剤の例としては、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、各種フイラー、静電気防止剤、離型剤、可塑剤、香料、抗菌剤、核形成剤等その他の類似の物が挙げられる。

【0022】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。本発明及び以下の実施例、比較例において、重合体の重量平均分子量（Mw）はGPC分析によるポリスチレン換算値である。又、射出成形により試験片を作成し、JIS-K7113による引張試験、JIS-K7110硬質プラスチックのアイゾット衝撃試験方法に準じて試験を行った。相溶性は射出成形により1mmtの名刺大プレートを作成し、その外観を目視評価しブレンドムラの有無を判断した。本実施例では、以下に示すポリ乳酸、熱可塑性エラストマー、ラジカル

【0023】＜ポリ乳酸（P1）＞

ポリ乳酸

島津製作所製 ラクティ#5000

重量平均分子量 200,000

＜熱可塑性エラストマー（P2）＞

AES樹脂（アクリル-E-PDM-スチレン共重合体）

宇部サイコン製 UCLモディファイヤーレジンE700N

＜ラジカル反応開始剤（O1）＞

有機過酸化物（2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルペルオキシ）ヘキサン）

化薬アクゾ製 カヤヘキサAD40C

炭酸カルシウム担持品

【0024】（実施例1）P1を90重量部とP2を10重量部をロッキングミキサーで混合し、定量フィーダを用いて窒素雰囲気下200℃の30mm同方向2軸押出機に連続的に供給し（平均滞留時間5分）、直径2mmのノズルにより押出し、水冷し切断する事で、ポリ乳酸系組成物チップ（PC1）を得た。そのチップPC1を80℃で8時間真空乾燥し絶乾状態にした後、射出成形により各種物性試験片を得た。その後、得られた試験片を用いて各種評価を行った。

【0025】（実施例2）P1を90重量部とP2を10重量部、O1を0.2重量部をロッキングミキサーで混合し、定量フィーダを用いて窒素雰囲気下200℃の30mm同方向2軸押出機に連続的に供給し（平均滞留時間5分）、直径2mmのノズルにより押出し、水冷し切断する事で、ポリ乳酸系組成物チップ（PC2）を得た。そのチップPC2を80℃で8時間真空乾燥し絶乾状態にした後、射出成形により各種物性試験片を得た。その後、得られた試験片を用いて各種評価を行った。

【0026】（実施例3～4）各ポリマー、添加剤の混合比を次の表1の様に、実施例1、2と同様に実施した。

【0027】（比較例1）P1を80℃で8時間真空乾燥し絶乾状態にした後、射出成形により各種物性試験片を得た。その後、得られた試験片を用いて各種評価を行った。

【0028】実施例1～4及び比較例1の結果を、表1に示す。

【表1】

	P1	P2	01	引張 強度 (MPa)	引張 弾性率 (GPa)	破断点 伸度 (%)	アイソッ ト 衝撃強度 (kJ/m ²)	相溶性 目視評 価
実施例 1	90	10	-	60.3	2.50	10.6	9.50	○
実施例 2	90	10	0.2	59.2	2.43	10.4	8.37	◎
実施例 3	95	5	-	65.5	3.08	5.2	4.72	◎
実施例 4	95	5	0.1	65.2	3.01	6.0	4.35	◎
比較例 1	100	-	-	69.4	4.08	4.0	2.50	-

相溶性 (混合状態) 目視評価 ◎・・・最良、○・・・良好、△・・・やや悪い

【0029】

【発明の効果】本発明に係る主としてポリ乳酸とゴム成分としてエチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) を含む熱可塑性エラストマーからなる樹脂組成物は、流動性、成形性に優れ、射出成形品、押出成形品、

真空圧空成形品、ブロー成形品、繊維、マルチフィラメント、モノフィラメント、ロープ、織物、編み物、不織布、フィルム、シート、ラミネート、容器、発泡体、各種部品、その他の成形品を得るのに好適であり、得られる成形品は十分な機械的強度と耐熱性を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 8 J 3/24	C F D	C 0 8 J 3/24	C F D Z 4 L 0 4 7
5/00	C E S	5/00	C E S
	C F D		C F D
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
5/14		5/14	
C 0 8 L 23/16		C 0 8 L 23/16	
D 0 1 F 6/92	3 0 7	D 0 1 F 6/92	3 0 7 D
D 0 4 H 3/00	Z B P	D 0 4 H 3/00	Z B P E

F ターム (参考) 3E086 AB01 BA02 BA15 BB84 BB85
DA08
4F070 AA16 AA47 AC56 AE08 GA05
GA10 GB02 GB04 GB08
4F071 AA13 AA15 AA15X AA20
AA20X AA43 BA01 BB05
BB06 BC01 BC02 BC07
4J002 BB152 CF181 DG036 EK006
EK016 EK036 EK046 EK056
EK066 EK086 EQ016 ET006
FD146
4L035 BB31 EE01 EE08
4L047 AA26 AB03 CB01 CB10

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-037987

(43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.Cl. C08L 67/00
B65D 65/02
C08J 3/24
C08J 5/00
C08K 5/00
C08K 5/14
C08L 23/16
D01F 6/92
D04H 3/00

(21)Application number : 2000-224867

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 26.07.2000

(72)Inventor : KANAMORI KENJI

(54) POLYLACTIC ACID COMPOSITION AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polylactic acid composition which has improved in melting properties, mechanical properties, shock proof properties, the appearance of a molding and the like.

SOLUTION: The polylactic acid composition is prepared by mixing a polylactic acid (A) with a thermoplastic elastomer containing an ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) as a rubber component.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A polylactic acid system constituent, wherein thermoplastic elastomer (B) which contains ethylene propylene diene rubber (EPDM) as a rubber composition is mixed with polylactic acid (A).

[Claim 2]Polylactic acid (A) and the polylactic acid system constituent according to claim 1 in which thermoplastic elastomer (B) which contains ethylene propylene diene rubber (EPDM) as a rubber composition is characterized by independent respectively and having the structure of cross linkage mutually.

[Claim 3]Polylactic acid (A), the polylactic acid system constituent according to claim 1 or 2, wherein melting mixing of thermoplastic elastomer (B) containing ethylene propylene diene rubber (EPDM) and the radical reaction initiator (C) is carried out.

[Claim 4]The polylactic acid system constituent according to claim 2 in which a radical reaction initiator (C) is characterized by 0.01 – 5.0 ***** rare ***** to a total amount (A+B) of resin to mix.

[Claim 5]The polylactic acid system constituent according to claim 1 to 4, wherein the mixture ratio of polylactic acid (A) and thermoplastic elastomer (B) is 99 / 1 – 50/50 in a weight ratio of (A)/(B).

[Claim 6]The polylactic acid system constituent according to claim 3 to 5, wherein a radical reaction initiator (C) is what consists of one chosen from peroxides, or two or more.

[Claim 7]A manufacturing method of a polylactic acid system constituent carrying out melting mixing of polylactic acid (A), thermoplastic elastomer (B), and the radical reaction initiator (C) on 100–250 ** conditions under a nitrogen atmosphere.

[Claim 8]A film which consists of the constituent according to claim 1 to 6, a sheet, a cover paper, a blow molding object, an injection-molding object, an extrusion-molding object, textiles (multifilament, monofilament) or a nonwoven fabric, a packing material.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]The moldability of this invention which mainly consists of polylactic acid and specific thermoplastic elastomer is good, and it is related with a polylactic acid system constituent excellent in intensity and shock resistance, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, the mold goods which consist of biodegradable resin disassembled in natural environment are called for from the standpoint of natural environment protection, and research by natural decomposition nature resin, such as aliphatic polyester, is done actively. There is polylactic acid as one of them. The melting point of polylactic acid is comparatively as high as 150–180 **, and since it moreover excels in transparency, it is expected as a charge of molding material. However, while intensity is high because of the upright molecular structure, polylactic acid is inferior to shock resistance, and has the fault that it is weak.

[0003]Although aliphatic polyester other than polylactic acid is generally excellent in pliability and shock resistance, compared with polylactic acid, since crystallinity is also high, the melting point of 60–110 ** and its glass transition temperature are also low opaque at below a room temperature, and its intensity is also low. Thus, if any biodegradable resin marketed now is independent, it has a fault, respectively, and the actual condition is that mold goods excellent in the balance of a mechanical characteristic are not obtained, and

improvement is desired.

[0004]in Patent Gazette No. 2725870, shock resistance is improvable by mixing segmentation polyester, crude rubber, and a styrene butadiene copolymer to polylactic acid, although indicated, Generally, these materials and polylactic acid have bad compatibility, and as for shock resistance, when it is easy to generate the blend nonuniformity of what is improved and is made into a product, it is not only inferior to appearance, but a mechanical strength is not stabilized. In order to have obtained the more outstanding shock resistance, the modifier addition needed to be increased.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to blend specific thermoplastic elastomer to polylactic acid, and to compatibility-ize it, and there is in providing the polylactic acid system constituent in which the melting characteristic, a mechanical characteristic, shock resistance, formed product appearance, etc. have been improved.

[Means for Solving the Problem]This invention persons found out using polylactic acid and specific thermoplastic elastomer as the main raw material, being compatibility-izing by making a polymer comrade react with a peroxide further, having the mechanical characteristic which stabilized and was excellent, and excelling also in surface nature wholeheartedly, as a result of examination. That is, this invention relates to a constituent mixing with polylactic acid (A) thermoplastic elastomer (B) which contains ethylene propylene diene rubber (EPDM) as a rubber composition. This invention relates to a polylactic acid system constituent which was excellent in rigidity, toughness, and heat resistance which carried out melting mixing of thermoplastic elastomer (B) containing polylactic acid (A) and EPDM and the radical reaction initiator (C) under a nitrogen atmosphere, and was excellent in transparency, and a manufacturing method for the same. Furthermore, this invention relates to various mold goods obtained from the constituent.

[0006]

[Embodiment of the Invention]In this invention, polylactic acid (A) is polymer which comprises only a monomeric unit of L-lactic acid and/or D-lactic acid origin substantially. A "real target" means here being a range which does not spoil the effect of this invention and not originating in L-lactic acid or D-lactic acid, and that other monomeric units may be included.

[0007]As a manufacturing method of polylactic acid (A), known arbitrary polymerization methods are employable. Being known most typically may carry out the condensation polymerization of the lactic acid directly, although it is the method (the lactide method) of carrying out ring opening polymerization of the lactide which is an anhydrous cyclic dimer of lactic acid. As a molecular weight, it is weight average molecular weight and the range of 50, 000-300,000 is preferred. If less than this range, when it will not be revealed enough and a mechanical physical property etc. will exceed, it is inferior to processability.

[0008]When polylactic acid (A) consists only of a monomeric unit originating in L-lactic acid and/or D-lactic acid, a polymer has a high-melting point by crystallinity. And since crystallinity and the melting point can be adjusted free by changing the ratio (it is called a L/D ratio for short) of the monomeric unit of L-lactic acid and D-lactic acid origin, it is possible to control the practical use characteristic according to a use.

[0009]not being limited in this invention, as thermoplastic elastomer (B) which contains ethylene propylene diene rubber (EPDM) as a rubber composition, especially if EPDM is included as a rubber composition -- two or more of other ingredients -- a blend -- and/or, copolymerization may be carried out. For example,

what carried out copolymerization of an acrylic, styrene, and the EPDM is marketed as the UCL modifier resin E500N by Ube sycon incorporated company, and E700N.

[0010]The shock resistance of the cast obtained is excellent so that there are many rubber compositions in thermoplastic elastomer, but the compatibility with opposite side polylactic acid tends to worsen. In order to obtain the outstanding shock resistance, it is preferred that at least 50% of the weight of EPDM is contained.

[0011]when compatibility with polylactic acid (A) is considered, the acrylic component which lactic acid and structure resemble is introduced into structure — good — better — a stake. In order to acquire the especially outstanding compatibility, it is preferred that at least 10% of the weight of the acrylic is contained. When adding the peroxide mentioned later, the appearance of the cast obtained by becoming easier to follow a compatibility-ized reaction by the occurring reactant double bond being introduced into structure is also excellent.

[0012]As for the mixture ratio of the thermoplastic elastomer (B) containing the polylactic acid (A) and EPDM of a polylactic acid system constituent of this invention, it is preferred that it is 99 / 1 – 50/50 in the weight ratio of (A)/(B). If more than 99 % of the weight, a shock-proof improvement is difficult, and polylactic acid (A) is not preferred from a viewpoint of the high rigidity which is the feature of polylactic acid not only being spoiled but biodegradability, if less than 50 % of the weight.

[0013]If independent respectively and/or it has the structure of cross linkage mutually, melt tension will be improved, and it excels in molding workability, and a material suitable for especially extrusion molding and blow molding is obtained for the thermoplastic elastomer (B) containing the polylactic acid (A) and EPDM of a polylactic acid composition of this invention. By having the structure of cross linkage in especially mutual, the dispersibility of thermoplastic elastomer improves more and the surface state of mold goods is improved.

[0014]It is not limited especially although the radical reaction initiator (C) as used in this invention means radical generators, such as a peroxide. As a radical reaction initiator, it is possible not only an oil-soluble initiator but to use the water-soluble initiator used for emulsion polymerization. As an example of an oil-soluble initiator, t-butyl hydro-peroxide, potassium persulfate, ammonium persulfate, an azobis cyanovaleric acid, azobisisobutyronitrile, etc. are mentioned. It can use as what is called a redox system catalyst that consists of combination of these radical reaction initiators, and sulfite salt and sulfoxylate. As organic peroxide, for example, ketone peroxide, hydro-peroxide, diacyl peroxide, dialkyl peroxide, peroxy ketals, alkyl perester, and par carbonate are mentioned. Various characteristics, such as 10 hour half life period temperature and existence of the amount of active oxygen and the free water acid radical, are judged especially synthetically, and dialkyl peroxide is good.

[0015]By mixing these radical reaction initiators (C), crosslinking reaction occurs and compatibility-izes polylactic acid (A) and thermoplastic elastomer (B) selectively.

[0016]As an addition of a radical reaction initiator (C), 0.01 – 5.0 ***** rare **** is preferred to the total amount (A+B) of the resin to mix. Compatibility-izing of the resin mixed becomes insufficient [0.01 or less weight sections], and desired physical properties are not acquired. Generating of gel not only takes place by a local graft-ized reaction, but in 5.0 or more weight sections, it brings a result also inferior to processability.

[0017]The manufacturing method of the polylactic acid system constituent of this invention is explained. First, although in particular thermoplastic elastomer (B), and the mixing method or the mixed device of a

radical reaction initiator (C) containing polylactic acid (A) and EPDM are not limited, what can be processed continuously is industrially advantageous and preferred. For example, polylactic acid (A), thermoplastic elastomer (B), and a radical reaction initiator (C) may be mixed with a predetermined ratio, it supplies in the hopper of a making machine as it is, melting may be carried out, and it may fabricate promptly. After carrying out melting mixing of each ingredient, it may once pelletize and melt molding may be carried out if needed after that. Fusing polymer with an extrusion machine etc. to according to, respectively, and feeding a radical reaction initiator (C) in a constant rate similarly, with a predetermined ratio, it may mix with a stationary mixer and/or a mechanical agitation device, may fabricate promptly, and may once pelletize with it. Mixing by mechanical agitation, such as an extrusion machine, and a stationary mixer may be combined. In order to make it mix uniformly, the method of once pelletizing is preferred. Although suitably chosen as melting extrusion temperature in consideration of the melting point and the mixing ratio of resin to be used, it is usually the range of 100–250 **. It is desirable to choose from the range of 120–220 ** preferably. It is preferred that it is less than 20 minutes as reaction melting time, and it is less than 10 minutes more preferably. When thermoplastic elastomer (B) consists of two or more ingredients, it is also possible only for thermoplastic elastomer (B) to use beforehand what carried out melting mixing, or to carry out in the above-mentioned mixing process at the period.

[0018] Although not limited especially as the addition method of a radical reaction initiator (C), may carry out melting mixing of what mixed three ingredients beforehand as mentioned above, and if it is a liquefied substance, It may be dropped at the place in which polylactic acid (A) and thermoplastic elastomer (B) are carrying out melting mixing using high feed pumps of fixed-quantity nature, such as a plunger type pump and a tub pump. Since use a fixed quantity of sexual low pumps, or a radical reaction advances in localization when a feed amount is stabilized and is not supplied, a decomposition reaction occurs or problems, such as generation of micro gel, are produced, it is not desirable. As for the temperature in the point which adds a radical reaction initiator, since it is possible that a radical reaction initiator (C) decomposes, it is desirable that it is at least 200 ** or less. Preferably, it is desirable that it is temperature with 10 hour half life period temperature of +50 ** or less of the radical reaction initiator (C).

[0019] As for the inside of an extrusion machine, in order to control decomposition by coloring of material or oxidation reaction, it is more preferred to flow and to make nitrogen mix and react under a nitrogen atmosphere.

[0020] The polymer mixed by the above-mentioned method is supplied to the hopper of the usual making machine, and the cast of this invention is easily obtained by performing shaping after melting. Although all the mold goods which can be fabricated with the usual making machine are pointed out as a cast of this invention, it is suitable for a film, a sheet, a cover paper, a blow molding object, an injection-molding object, an extrusion-molding object, textiles (multifilament, monofilament) or the nonwoven fabric, the packing material, etc.

[0021] At the time of melting mixing or shaping, the polylactic acid system constituent by this invention adds a secondary additive agent, and various refining is also possible for it. As an example of a secondary additive agent, the similar thing of others, such as stabilizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, paints, colorant, various fillers, antistat, a release agent, a plasticizer, perfume, an antimicrobial agent, and a nucleation agent, is mentioned.

[0022]

[Example] An example and a comparative example are given to below, and this invention is explained more concretely. In this invention and the following examples, and a comparative example, the weight average molecular weight (Mw) of a polymer is a polystyrene reduced property by GPC analysis. The specimen was created by injection molding and it examined according to the Izod shock test method of the tensile test by JIS-K7113, and JIS-K7110 rigid plastic. Compatibility created the business-card large plate of 1mm by injection molding, carried out visual evaluation of the appearance, and judged the existence of blend nonuniformity. In this example, it experimented using the polylactic acid, the thermoplastic elastomer, and the radical reaction initiator which are shown below.

[0023] <Polylactic acid (P1)> polylactic acid Shimadzu make Lacty #5000 weight average molecular weight 200,000 <thermoplastic elastomer (P2)> AES resin (acrylic EPDM-styrene copolymer)

Product made from the Ube sycon The UCL modifier resin E700N <radical reaction initiator (O1)> organic peroxide (2,5-dimethyl- 2,5-JI (t-butylperoxy) hexane)

Kayaku AKZO make Kaya hexa AD40C calcium carbonate support article [0024] (Example 1) Ten weight sections are mixed [P1] with 90 weight sections for P2 by a locking mixer, The polylactic acid system constituent chip (PC1) was obtained by supplying a fixed quantity to the 200 ** 30-mm said direction biaxial extrusion machine continuously under a nitrogen atmosphere using a feeder (mean-residence-time 5 minutes), extruding by a nozzle 2 mm in diameter, water-cooling, and cutting. After carrying out vacuum drying of the chip PC1 at 80 ** for 8 hours and making it an absolute dry condition, the various-physical-properties specimen was obtained by injection molding. Then, various evaluations were performed using the obtained specimen.

[0025] (Example 2) Mix P2 with 90 weight sections by ten weight sections, and 0.2 weight sections are mixed [P1] for O1 by a locking mixer, The polylactic acid system constituent chip (PC2) was obtained by supplying a fixed quantity to the 200 ** 30-mm said direction biaxial extrusion machine continuously under a nitrogen atmosphere using a feeder (mean-residence-time 5 minutes), extruding by a nozzle 2 mm in diameter, water-cooling, and cutting. After carrying out vacuum drying of the chip PC2 at 80 ** for 8 hours and making it an absolute dry condition, the various-physical-properties specimen was obtained by injection molding. Then, various evaluations were performed using the obtained specimen.

[0026] (Examples 3-4) The mixture ratio of each polymer and an additive agent was carried out as shown in the next table 1, and it was carried out like Examples 1 and 2.

[0027] (Comparative example 1) After carrying out vacuum drying of P1 at 80 ** for 8 hours and making it an absolute dry condition, the various-physical-properties specimen was obtained by injection molding. Then, various evaluations were performed using the obtained specimen.

[0028] The result of Examples 1-4 and the comparative example 1 is shown in Table 1.

[Table 1]

	P1	P2	01	引張 強度 (MPa)	引張 弾性率 (GPa)	破断点 伸度 (%)	アイソッ ト 衝撃強度 (kJ/m ²)	相溶性 目視評価
実施例 1	90	10	—	60.3	2.50	10.6	9.50	○
実施例 2	90	10	0.2	59.2	2.43	10.4	8.37	◎
実施例 3	95	5	—	65.5	3.08	5.2	4.72	◎
実施例 4	95	5	0.1	65.2	3.01	6.0	4.35	◎
比較例 1	100	—	—	69.4	4.08	4.0	2.50	—

相溶性 (混合状態) 目視評価 ◎・・・最良、○・・・良好、△・・・やや悪い

[0029]

[Effect of the Invention] The resin composition which consists of thermoplastic elastomer concerning this invention which contains ethylene propylene diene rubber (EPDM) mainly as polylactic acid and a rubber composition, Excel in mobility and a moldability and An injection-molded product, an extrusion-molding article, vacuum pressure sky mold goods, It is suitable to obtain the mold goods of a blow molded article, textiles, multifilament, a monofilament, a rope, textiles, knitting, a nonwoven fabric, a film, a sheet, a lamination, a container, foam, several kinds of parts, and others, and the mold goods obtained have a sufficient mechanical strength and heat resistance.

[Translation done.]